

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-338355

(43)Date of publication of application : 25.11.1992

(51)Int.Cl.

C07C 47/21
B01J 31/02
C07C 45/65
C07C 47/22
// C07B 61/00

(21)Application number : 03-111588

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 16.05.1991

(72)Inventor : NAKANO TATSUYA
KOMORITANI MASAHIRO

(54) PRODUCTION OF ALPHA-ALKYLACROLEIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject compound in high yield and selectivity with excellent stability under relatively mild conditions in a short time by reacting an aldehyde with formaldehyde by using a primary or a secondary amine salt having a buffering ability as a catalyst.

CONSTITUTION: An aldehyde (e.g. propionaldehyde) expressed by the formula (R1 is H, 1-10C alkyl or aryl) is reacted with formaldehyde under conditions of 20-150°C and 0.1-50atm within the range of pH2.5-12.0 by using a primary or a secondary amine salt such as oxalic acid amine salt obtained from, e.g. oxalic acid dihydrate, diethanolamine and water as a catalyst in an amount of 0.01-10.0 equiv. based on 1mol aldehyde expressed by the formula to afford an α -alkylacrolein (e.g. methacrolein). A salt of a primary or a secondary amine with an organic or an inorganic acid having a relatively weak acidity is representative of the buffer substance that is the catalyst. Boric acid, a carbonic acid derivative, etc., can be used and the catalyst is economical and entirely new without any problems in environment.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-338355

(43)公開日 平成4年(1992)11月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 47/21		9049-4H		
B 0 1 J 31/02	1 0 2			
C 0 7 C 45/65				
47/22		H 9049-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平3-111588

(22)出願日 平成3年(1991)5月16日

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 中野 達也

姫路市東辻井1-3-6

(72)発明者 籠谷 昌宏

加古川市加古川町中津259番地の49

(74)代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54)【発明の名称】 α -アルキルアクロレインの製造方法

(57)【要約】

【構成】 一般式

 R_1-CH_2-CHO (I)

(式中、 R_1 は水素原子または炭素数1~10のアルキル基あるいはアリール基を示す。)で表されるアルデヒドとホルムアルデヒドから、対応する α -アルキルアクロレインを製造する方法において、触媒として緩衝能を有する一級または二級アミン塩を上記一般式(I)で表されるアルデヒド1モルに対して0.01~10.0当量となるように用いる。

【効果】 従来法では対応できなかった反応条件変更に伴う触媒アミン塩の最適化を、煩雑な試行錯誤なしに達成することができ、比較的温和な条件下、短時間で、高収率かつ高選択的に安定性の優れた α -アルキルアクロレインの製造が可能になった。さらに、経済的価値が極めて高く、環境に対する問題も無い、全く新規な触媒を見い出し、アルデヒドとホルムアルデヒドとのマンニッヒ反応による α -アルキルアクロレイン合成反応において極めて有用な技術を提供することができた。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式



(I)

(式中、 R_1 は水素原子または炭素数1~10のアルキル基あるいはアリール基を示す。) で表されるアルデヒドとホルムアルデヒドから、対応する α -アルキルアクロレインを製造する方法において、触媒として緩衝能を有する一級または二級アミン塩を上記一般式(I)で表されるアルデヒド1モルに対して0.01~10.0当量となるように用いることを特徴とする α -アルキルアクロレインの製造方法。

【請求項2】 反応を20~150℃、0.1~50気圧の条件下で実施する請求項1記載の α -アルキルアクロレインの製造方法。

【請求項3】 反応をpH 2.5~12.0の領域内で行う請求項1又は2記載の α -アルキルアクロレインの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、一般式



(I)

(式中、 R_1 は水素原子または炭素数1~10のアルキル基あるいはアリール基を示す。) で表されるアルデヒドとホルムアルデヒドとの反応による α -アルキルアクロレインの改善された製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 α -アルキルアクロレインは工業的に有用な中間原料であり、その製造方法は多数提案されている。これらの内から、近年原料物質の入手の容易さから、上記一般式(I)で表されるアルデヒドとホルムアルデヒドとの反応による α -アルキルアクロレインの製造方法が重要となっている。

【0003】 一般式(I)で表されるアルデヒドとホルムアルデヒドとの反応による α -アルキルアクロレインの製造方法としては、例えば、ケミカル・アブストラクト(C.A.)、第56巻(1962年)、2321、2322頁にプロピオンアルデヒドとホルムアルデヒドからナトリウム及びケイ酸を含有する触媒を用いて275℃で、メタアクロレインを46%の収率で得る方法が記載されている。しかしながら、この方法は収率が低く、工業的にメタアクロレインを製造するには問題がある。

【0004】 上記一般式(I)で表されるアルデヒドとホルムアルデヒドとの反応による α -アルキルアクロレイン製造の別の方法としてはマンニッヒ塩基を用いる方法が提案されている。

【0005】 米国特許2639295号明細書によれば、プロピオンアルデヒド5モルとホルムアルデヒド1モルから触媒として第一級アミンあるいは第二級アミンと塩酸や硫酸等無機酸との溶液塩、好ましくは酢酸性ピペリジン

2

・HClの存在下において、80~130℃、pH4~6で加熱反応を行うことによって、ホルムアルデヒドに対して収率92.5%でメタアクロレインを得ている。しかし、プロピオンアルデヒドの使用量が多く、且つ高温での反応であるため遊離した酸による反応装置の腐蝕などが起こり、経済的、工業的に問題である。

【0006】 一方、特開昭55-87737号公報によれば、プロピオンアルデヒドとホルムアルデヒドから触媒として第二級アミンと炭素数5個までの有機カルボン酸の存在下において、収率81.7%でメタアクロレインを得ている。従来より収率が改良されているが、工業的にメタアクロレインを製造するには決して満足できるものではない。

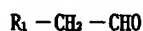
【0007】 また、特開昭57-150628号公報によれば、プロピオンアルデヒドとホルムアルデヒドから触媒として第二級アミンと脂肪族モノカルボン酸の存在下pH2.5~7の領域で反応させることにより収率90%以上でメタアクロレインを得ている。この方法の実施例を見ると反応時間が1~2時間と比較的長い。本発明者が反応時間を短縮するため、この実施例の反応温度を上げ、反応時間の短縮を試みたところ、以外にも選択率が低下し、しかも触媒寿命が短くなることが判明した。

【0008】 前記したように、従来技術により一般式(I)で表されるアルデヒドとホルムアルデヒドから対応する α -アルキルアクロレインを工業的に製造するには多くの問題があり、温和な反応条件で、短時間に高い収率で α -アルキルアクロレインを製造する技術の開発が強く望まれている。

【0009】 しかし、有効な触媒として紹介されている各種マンニッヒ塩基が、pH、反応温度、滞留時間などの基本的な反応条件のわずかな変化によって、示す活性が大きく異なり、また、従来の研究において、有機または無機酸と一級または二級アミンとから調製されるアミン塩の、マンニッヒ触媒としての活性との相関関係が、未だ解明されていないことから、反応条件を変更するたびに最適触媒系を試行錯誤しなければならないという問題がある。このため、両者の相関関係についての化学的な解明が最も重要な課題であり、解決が期待されている。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、一般式



(I)

(式中、 R_1 は水素原子または炭素数1~10のアルキル基あるいはアリール基を示す。) で表されるアルデヒド(以下、アルデヒド(I)と略記する)とホルムアルデヒドから、対応する α -アルキルアクロレインを製造する方法において、触媒として緩衝能を有する一級または二級アミン塩を上記一般式(I)で表されるアルデヒド1モルに対して0.01~10.0当量となるように用いること

3

を特徴とする α -アルキルアクロレインの製造方法を提供するものである。

【0011】本発明の出発物質として使用されるアルデヒド(I)の一般式(I)中の R_1 で示されるアルキル基は1~10の炭素数を有する。この基は直鎖または分岐鎖であっても良く、また一部分が芳香族で置換されているものであっても良い。本発明に用いられるアルデヒド(I)の一部を例示すると、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド(プロパナル)、 n -ブタナル、3-メチルブタナル、 n -ペンタナル、 n -ヘキサナル、3-メチルヘキサナル、4-メチルヘキサナル、 n -ヘプタナル、フェニルアセトアルデヒド等である。この内本発明によると特に、プロパナル、 n -ブタナル、3-メチルブタナルが有効である。

【0012】本発明において、ホルムアルデヒドは水溶液またはトリオキサン、パラホルムアルデヒドのような重合した形で使用出来るが、一般には水溶液の形で反応させるのが望ましい。反応は通常水溶液の形で行われるが、炭化水素、アルコール等の溶剤中で実施することも可能である。

【0013】本発明において、アルデヒド(I)とホルムアルデヒドのモル比は規制されるものではないが、有利にはアルデヒド(I)1モルに対してホルムアルデヒド0.8~1.5モルにすることが好ましい。アルデヒド(I)1モルに対してホルムアルデヒドが0.8モル未満であると、アルデヒド(I)自身の縮合反応が起き好ましくない。またアルデヒド(I)1モルに対してホルムアルデヒドが1.5モルより多い場合は多量のホルムアルデヒドを回収する必要がある回収工程での損失がおきるばかりでなくホルムアルデヒドによる触媒の不活性化で

第二級アミンの使用量が増加する等の問題がある。

【0014】本発明における触媒は、水、有機溶媒または両者の任意の混合溶液中で緩衝能を有する一級または二級アミン塩であり、特にpH 2.0~11.0の溶液中で緩衝能を持つ化合物を示す。通常、緩衝能とは、外部からの酸、アルカリ添加によるpH変化に対する抵抗性の度合を示し、塩を構成する酸及びアミンの pK_a 値と、反応液のpH値とに密接に関係している。つまり、使用する反応液のpH値により近い pK_a 値を示す酸及び一級または二級アミンを組み合わせたアミン塩がより高い触媒活性を示す。

【0015】緩衝物質としては、一級または二級アミンと、比較的酸性度の弱い有機または無機酸との塩が代表的である。しかし、緩衝能の定量的な表現法については、「緩衝能の選択と応用」(講談社出版、1981)などにおいて記載されているが、酸の持つプロトン数や濃度によって複雑に分類されており、一般には広いpH領域に共通した表現は困難である。従って、本発明で示す緩衝能とは、塩酸などの強酸または水酸化ナトリウムなどの強塩基の任意濃度の水溶液を、該アミン塩(α_1)の

4

水、有機溶媒または両者の任意の混合溶液の0.01~2mol/lリットル溶液に滴下した際のpH変化率 β_1 と、pH 2.0~11.0の領域で、全く緩衝能を持たないアミン塩(α_2)、つまり pK_a 値が2.0以下の強酸かあるいは pK_a 値が11.0以上の強塩基性アミンとの組み合わせによるアミン塩、およびハロゲン等の pK_a 値によらず緩衝能を低下させるような官能基を多く持つアミン塩、例えば、ジブチルアミン塩酸塩(pK_a :塩酸-6;ジブチルアミン11.25)、ジシクロヘキシルアミン硫酸塩(pK_a :硫酸-3;ジシクロヘキシルアミン11.25)またはジイソブチルアミン-トリクロロ酢酸塩(pK_a :トリクロロ酢酸0.9;ジイソブチルアミン11.41)、などの溶液に同じ条件で滴下したときのpH変化率 β_2 との比較によって表す。

【0016】よって、pH値の変化率 β_1 が β_2 に比べて小さいときアミン塩(α_1)は緩衝能を有するといえる。また、変化率 β_1 が小さいほど、アミン塩(α_1)はより高い緩衝物質である。

【0017】本発明で触媒として用いる緩衝物質は、有機酸または一部の無機酸と、一級または二級アミンとのアミン塩である。

【0018】アミン塩を構成する酸としては、 pK_a 値が2.0以上またはハロゲン等 pK_a 値によらず緩衝能を低下させるような官能基を2個以上持たないモノ及びポリカルボン酸、有機リン酸、無機リン酸、炭酸、ホウ酸及びその誘導体などで、具体的には、蟻酸、酢酸、モノクロロ酢酸、プロピオン酸、2-ヒドロキシプロピオン酸、2-クロロプロピオン酸、3-クロロプロピオン酸、ブタン酸、イソブタン酸、ペンタン酸、イソペンタン酸、オクタン酸、アセト酢酸、安息香酸、2-メチル安息香酸、3-メチル安息香酸、4-メチル安息香酸、2-クロロ安息香酸、3-ブロモ安息香酸、4-ヨード安息香酸、3-ニトロ安息香酸、2,6-ジメチル安息香酸、シスシンナム酸、トランスシンナム酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フマル酸、グルタル酸、乳酸、クエン酸、メタクリル酸、アクリル酸、オルトリン酸(H_3PO_4)、メタリン酸(H_3PO_4)、無水リン酸(P_2O_5)、亜リン酸(H_3PO_3)、ヘキサボリホスホリッ酸($H_6P_6O_{19}$)、ハイボホスホリッ酸($H_4P_2O_6$)、ハイボホスホラス酸($H_5P_2O_7$)、パーオキシジホスホリッ酸($H_4P_2O_9$)、テトラボリホスホリッ酸($H_6P_4O_{13}$)、トリボリホスホリッ酸($H_5P_3O_{10}$)、ジアミドホスホリッ酸($(H_2N)_2H_2P_2O_7$)、ジイミドトリホスホリッ酸($(HN)_2H_5P_3O_8$)、イミドジホスホリッ酸($(HN)(H_2P_2O_7)_2$)、炭酸(H_2CO_3)、炭酸水素モノメチルエステル($(CH_3)HCO_2$)、炭酸水素モノエチルエステル($(C_2H_5)HCO_2$)、炭酸水素モノ n -プロピルエステル($(n-C_3H_7)HCO_2$)、炭酸水素モノ iso -プロピルエステル($(iso-C_3H_7)HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ブチルエステル($(n-C_4H_9)HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンチルエステル($(n-C_5H_{11})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキシルエステル($(n-C_6H_{13})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプチルエステル($(n-C_7H_{15})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクチルエステル($(n-C_8H_{17})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノニルエステル($(n-C_9H_{19})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -デシルエステル($(n-C_{10}H_{21})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ウンデシルエステル($(n-C_{11}H_{23})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ドデシルエステル($(n-C_{12}H_{25})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリデシルエステル($(n-C_{13}H_{27})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラデシルエステル($(n-C_{14}H_{29})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタデシルエステル($(n-C_{15}H_{31})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサデシルエステル($(n-C_{16}H_{33})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプタデシルエステル($(n-C_{17}H_{35})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクタデシルエステル($(n-C_{18}H_{37})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノナデシルエステル($(n-C_{19}H_{39})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -エイコシルエステル($(n-C_{20}H_{41})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヒコシルエステル($(n-C_{21}H_{43})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘイコシルエステル($(n-C_{22}H_{45})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリコシルエステル($(n-C_{23}H_{47})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラコシルエステル($(n-C_{24}H_{49})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタコシルエステル($(n-C_{25}H_{51})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサコシルエステル($(n-C_{26}H_{53})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプタコシルエステル($(n-C_{27}H_{55})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクタコシルエステル($(n-C_{28}H_{57})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノナコシルエステル($(n-C_{29}H_{59})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -デカコシルエステル($(n-C_{30}H_{61})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ウンデカコシルエステル($(n-C_{31}H_{63})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ドデカコシルエステル($(n-C_{32}H_{65})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリデカコシルエステル($(n-C_{33}H_{67})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラデカコシルエステル($(n-C_{34}H_{69})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタデカコシルエステル($(n-C_{35}H_{71})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサデカコシルエステル($(n-C_{36}H_{73})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプタデカコシルエステル($(n-C_{37}H_{75})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクタデカコシルエステル($(n-C_{38}H_{77})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノナデカコシルエステル($(n-C_{39}H_{79})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -デカデカコシルエステル($(n-C_{40}H_{81})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ウンデカデカコシルエステル($(n-C_{41}H_{83})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ドデカデカコシルエステル($(n-C_{42}H_{85})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリデカデカコシルエステル($(n-C_{43}H_{87})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラデカデカコシルエステル($(n-C_{44}H_{89})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタデカデカコシルエステル($(n-C_{45}H_{91})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサデカデカコシルエステル($(n-C_{46}H_{93})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプタデカデカコシルエステル($(n-C_{47}H_{95})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクタデカデカコシルエステル($(n-C_{48}H_{97})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノナデカデカコシルエステル($(n-C_{49}H_{99})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -デカデカコシルエステル($(n-C_{50}H_{101})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ウンデカデカコシルエステル($(n-C_{51}H_{103})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ドデカデカコシルエステル($(n-C_{52}H_{105})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリデカデカコシルエステル($(n-C_{53}H_{107})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラデカデカコシルエステル($(n-C_{54}H_{109})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタデカデカコシルエステル($(n-C_{55}H_{111})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサデカデカコシルエステル($(n-C_{56}H_{113})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプタデカデカコシルエステル($(n-C_{57}H_{115})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクタデカデカコシルエステル($(n-C_{58}H_{117})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノナデカデカコシルエステル($(n-C_{59}H_{119})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -デカデカコシルエステル($(n-C_{60}H_{121})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ウンデカデカコシルエステル($(n-C_{61}H_{123})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ドデカデカコシルエステル($(n-C_{62}H_{125})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリデカデカコシルエステル($(n-C_{63}H_{127})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラデカデカコシルエステル($(n-C_{64}H_{129})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタデカデカコシルエステル($(n-C_{65}H_{131})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサデカデカコシルエステル($(n-C_{66}H_{133})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプタデカデカコシルエステル($(n-C_{67}H_{135})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクタデカデカコシルエステル($(n-C_{68}H_{137})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノナデカデカコシルエステル($(n-C_{69}H_{139})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -デカデカコシルエステル($(n-C_{70}H_{141})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ウンデカデカコシルエステル($(n-C_{71}H_{143})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ドデカデカコシルエステル($(n-C_{72}H_{145})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリデカデカコシルエステル($(n-C_{73}H_{147})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラデカデカコシルエステル($(n-C_{74}H_{149})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタデカデカコシルエステル($(n-C_{75}H_{151})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサデカデカコシルエステル($(n-C_{76}H_{153})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプタデカデカコシルエステル($(n-C_{77}H_{155})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクタデカデカコシルエステル($(n-C_{78}H_{157})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノナデカデカコシルエステル($(n-C_{79}H_{159})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -デカデカコシルエステル($(n-C_{80}H_{161})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ウンデカデカコシルエステル($(n-C_{81}H_{163})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ドデカデカコシルエステル($(n-C_{82}H_{165})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリデカデカコシルエステル($(n-C_{83}H_{167})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラデカデカコシルエステル($(n-C_{84}H_{169})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタデカデカコシルエステル($(n-C_{85}H_{171})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサデカデカコシルエステル($(n-C_{86}H_{173})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプタデカデカコシルエステル($(n-C_{87}H_{175})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクタデカデカコシルエステル($(n-C_{88}H_{177})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノナデカデカコシルエステル($(n-C_{89}H_{179})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -デカデカコシルエステル($(n-C_{90}H_{181})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ウンデカデカコシルエステル($(n-C_{91}H_{183})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ドデカデカコシルエステル($(n-C_{92}H_{185})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリデカデカコシルエステル($(n-C_{93}H_{187})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラデカデカコシルエステル($(n-C_{94}H_{189})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタデカデカコシルエステル($(n-C_{95}H_{191})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサデカデカコシルエステル($(n-C_{96}H_{193})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプタデカデカコシルエステル($(n-C_{97}H_{195})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクタデカデカコシルエステル($(n-C_{98}H_{197})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノナデカデカコシルエステル($(n-C_{99}H_{199})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -デカデカコシルエステル($(n-C_{100}H_{201})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ウンデカデカコシルエステル($(n-C_{101}H_{203})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ドデカデカコシルエステル($(n-C_{102}H_{205})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリデカデカコシルエステル($(n-C_{103}H_{207})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラデカデカコシルエステル($(n-C_{104}H_{209})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタデカデカコシルエステル($(n-C_{105}H_{211})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサデカデカコシルエステル($(n-C_{106}H_{213})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプタデカデカコシルエステル($(n-C_{107}H_{215})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクタデカデカコシルエステル($(n-C_{108}H_{217})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノナデカデカコシルエステル($(n-C_{109}H_{219})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -デカデカコシルエステル($(n-C_{110}H_{221})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ウンデカデカコシルエステル($(n-C_{111}H_{223})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ドデカデカコシルエステル($(n-C_{112}H_{225})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリデカデカコシルエステル($(n-C_{113}H_{227})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラデカデカコシルエステル($(n-C_{114}H_{229})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタデカデカコシルエステル($(n-C_{115}H_{231})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサデカデカコシルエステル($(n-C_{116}H_{233})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプタデカデカコシルエステル($(n-C_{117}H_{235})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクタデカデカコシルエステル($(n-C_{118}H_{237})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノナデカデカコシルエステル($(n-C_{119}H_{239})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -デカデカコシルエステル($(n-C_{120}H_{241})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ウンデカデカコシルエステル($(n-C_{121}H_{243})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ドデカデカコシルエステル($(n-C_{122}H_{245})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリデカデカコシルエステル($(n-C_{123}H_{247})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラデカデカコシルエステル($(n-C_{124}H_{249})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタデカデカコシルエステル($(n-C_{125}H_{251})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサデカデカコシルエステル($(n-C_{126}H_{253})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプタデカデカコシルエステル($(n-C_{127}H_{255})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクタデカデカコシルエステル($(n-C_{128}H_{257})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノナデカデカコシルエステル($(n-C_{129}H_{259})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -デカデカコシルエステル($(n-C_{130}H_{261})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ウンデカデカコシルエステル($(n-C_{131}H_{263})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ドデカデカコシルエステル($(n-C_{132}H_{265})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリデカデカコシルエステル($(n-C_{133}H_{267})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラデカデカコシルエステル($(n-C_{134}H_{269})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタデカデカコシルエステル($(n-C_{135}H_{271})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサデカデカコシルエステル($(n-C_{136}H_{273})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプタデカデカコシルエステル($(n-C_{137}H_{275})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクタデカデカコシルエステル($(n-C_{138}H_{277})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノナデカデカコシルエステル($(n-C_{139}H_{279})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -デカデカコシルエステル($(n-C_{140}H_{281})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ウンデカデカコシルエステル($(n-C_{141}H_{283})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ドデカデカコシルエステル($(n-C_{142}H_{285})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリデカデカコシルエステル($(n-C_{143}H_{287})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラデカデカコシルエステル($(n-C_{144}H_{289})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタデカデカコシルエステル($(n-C_{145}H_{291})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサデカデカコシルエステル($(n-C_{146}H_{293})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプタデカデカコシルエステル($(n-C_{147}H_{295})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクタデカデカコシルエステル($(n-C_{148}H_{297})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノナデカデカコシルエステル($(n-C_{149}H_{299})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -デカデカコシルエステル($(n-C_{150}H_{301})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ウンデカデカコシルエステル($(n-C_{151}H_{303})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ドデカデカコシルエステル($(n-C_{152}H_{305})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリデカデカコシルエステル($(n-C_{153}H_{307})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラデカデカコシルエステル($(n-C_{154}H_{309})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタデカデカコシルエステル($(n-C_{155}H_{311})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサデカデカコシルエステル($(n-C_{156}H_{313})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプタデカデカコシルエステル($(n-C_{157}H_{315})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクタデカデカコシルエステル($(n-C_{158}H_{317})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノナデカデカコシルエステル($(n-C_{159}H_{319})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -デカデカコシルエステル($(n-C_{160}H_{321})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ウンデカデカコシルエステル($(n-C_{161}H_{323})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ドデカデカコシルエステル($(n-C_{162}H_{325})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリデカデカコシルエステル($(n-C_{163}H_{327})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラデカデカコシルエステル($(n-C_{164}H_{329})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタデカデカコシルエステル($(n-C_{165}H_{331})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサデカデカコシルエステル($(n-C_{166}H_{333})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプタデカデカコシルエステル($(n-C_{167}H_{335})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクタデカデカコシルエステル($(n-C_{168}H_{337})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノナデカデカコシルエステル($(n-C_{169}H_{339})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -デカデカコシルエステル($(n-C_{170}H_{341})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ウンデカデカコシルエステル($(n-C_{171}H_{343})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ドデカデカコシルエステル($(n-C_{172}H_{345})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリデカデカコシルエステル($(n-C_{173}H_{347})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラデカデカコシルエステル($(n-C_{174}H_{349})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタデカデカコシルエステル($(n-C_{175}H_{351})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサデカデカコシルエステル($(n-C_{176}H_{353})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプタデカデカコシルエステル($(n-C_{177}H_{355})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクタデカデカコシルエステル($(n-C_{178}H_{357})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノナデカデカコシルエステル($(n-C_{179}H_{359})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -デカデカコシルエステル($(n-C_{180}H_{361})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ウンデカデカコシルエステル($(n-C_{181}H_{363})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ドデカデカコシルエステル($(n-C_{182}H_{365})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリデカデカコシルエステル($(n-C_{183}H_{367})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラデカデカコシルエステル($(n-C_{184}H_{369})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタデカデカコシルエステル($(n-C_{185}H_{371})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサデカデカコシルエステル($(n-C_{186}H_{373})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプタデカデカコシルエステル($(n-C_{187}H_{375})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクタデカデカコシルエステル($(n-C_{188}H_{377})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノナデカデカコシルエステル($(n-C_{189}H_{379})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -デカデカコシルエステル($(n-C_{190}H_{381})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ウンデカデカコシルエステル($(n-C_{191}H_{383})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ドデカデカコシルエステル($(n-C_{192}H_{385})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリデカデカコシルエステル($(n-C_{193}H_{387})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラデカデカコシルエステル($(n-C_{194}H_{389})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタデカデカコシルエステル($(n-C_{195}H_{391})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサデカデカコシルエステル($(n-C_{196}H_{393})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプタデカデカコシルエステル($(n-C_{197}H_{395})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクタデカデカコシルエステル($(n-C_{198}H_{397})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノナデカデカコシルエステル($(n-C_{199}H_{399})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -デカデカコシルエステル($(n-C_{200}H_{401})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ウンデカデカコシルエステル($(n-C_{201}H_{403})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ドデカデカコシルエステル($(n-C_{202}H_{405})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリデカデカコシルエステル($(n-C_{203}H_{407})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラデカデカコシルエステル($(n-C_{204}H_{409})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタデカデカコシルエステル($(n-C_{205}H_{411})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサデカデカコシルエステル($(n-C_{206}H_{413})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプタデカデカコシルエステル($(n-C_{207}H_{415})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクタデカデカコシルエステル($(n-C_{208}H_{417})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノナデカデカコシルエステル($(n-C_{209}H_{419})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -デカデカコシルエステル($(n-C_{210}H_{421})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ウンデカデカコシルエステル($(n-C_{211}H_{423})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ドデカデカコシルエステル($(n-C_{212}H_{425})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリデカデカコシルエステル($(n-C_{213}H_{427})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラデカデカコシルエステル($(n-C_{214}H_{429})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタデカデカコシルエステル($(n-C_{215}H_{431})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサデカデカコシルエステル($(n-C_{216}H_{433})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプタデカデカコシルエステル($(n-C_{217}H_{435})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクタデカデカコシルエステル($(n-C_{218}H_{437})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノナデカデカコシルエステル($(n-C_{219}H_{439})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -デカデカコシルエステル($(n-C_{220}H_{441})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ウンデカデカコシルエステル($(n-C_{221}H_{443})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ドデカデカコシルエステル($(n-C_{222}H_{445})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリデカデカコシルエステル($(n-C_{223}H_{447})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラデカデカコシルエステル($(n-C_{224}H_{449})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタデカデカコシルエステル($(n-C_{225}H_{451})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサデカデカコシルエステル($(n-C_{226}H_{453})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘプタデカデカコシルエステル($(n-C_{227}H_{455})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -オクタデカデカコシルエステル($(n-C_{228}H_{457})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ノナデカデカコシルエステル($(n-C_{229}H_{459})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -デカデカコシルエステル($(n-C_{230}H_{461})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ウンデカデカコシルエステル($(n-C_{231}H_{463})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ドデカデカコシルエステル($(n-C_{232}H_{465})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -トリデカデカコシルエステル($(n-C_{233}H_{467})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -テトラデカデカコシルエステル($(n-C_{234}H_{469})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ペンタデカデカコシルエステル($(n-C_{235}H_{471})HCO_2$)、炭酸水素モノ n -ヘキサデカデカコシルエステル($(n-C_{$

5

0₃〕、炭酸水素モノiso-ブチルエステル〔(iso-C₄H₉)HCO₃〕、炭酸水素モノsec-ブチルエステル〔(sec-C₄H₉)HCO₃〕、炭酸水素モノtert-ブチルエステル〔(tert-C₄H₉)HCO₃〕、炭酸水素モノn-ペンチルエステル〔(n-C₅H₁₁)HCO₃〕、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、オルトボウ酸〔H₃BO₃〕、パーボリック酸〔H₅BO₄〕、テトラパーボリック酸〔H₅B₄O₇〕、プロモ酢酸、シスイソクロトン酸、トランスイソクロトン酸、ビニル酢酸、酒石酸、アセチル酢酸、ベンゼンスルホン酸、アジピン酸、2,3-ジメチル安息香酸、2,4-ジメチル安息香酸、2,5-ジメチル安息香酸、3,4-ジメチル安息香酸、3,5-ジメチル安息香酸、パーオキシモノホスホリック酸〔H₂PO₅〕、ピロリン酸〔H₄P₂O₇〕、テトラメタホスホリック酸〔H₄P₄O₁₂〕、テトラボウ酸〔H₄B₄O₇〕、及びこれらの二種以上の任意の量の混合物、並びに水、有機溶媒または両者の任意の混合溶液中でこれらを発生する化合物などである。

【0019】また、アミン塩を構成する一級または二級アミンは、pKa値が12.0以下、対となる酸のpKa値が3.0以下の場合にpKa値11.0以下、またハロゲン等pKa値

【0020】

【化1】



(II)

【0021】(式中、R₂及びR₃は同一でも異なっても良い水素原子または有機の基を示し、R₂及びR₃はNと一緒に環を形成しても良い。)本発明に用いられる適当な第一級アミン及び第二級アミンの例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、イソプロピルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、2-メチルペンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、エタノールアミン、メタノールアミン、シクロヘキシルアミン、シクロペンチルアミン、アリルアミン、ベンジルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、メチルイソプロピルアミン、メチルイソブチルアミン、メチルsec-ブチルアミン、メチルー(2-メチルペンチル)-アミン、メチルー(2-エチルヘキシル)-アミン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、N-メチルピペラジン、N-ヒドロキシエチルーピペラジン、ピペラジン、ヘキサメチレンイミン、ジエタノールアミン、メチルエタノールアミ

6

ン、メチルシクロヘキシルアミン、メチルシクロペンチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジアリルアミン、2-エトキシエチルアミン、テトラエチレンジアミン、エチレンジアミン、ジベンジルアミン、エタノールイソプロパノールアミン、ジsec-ブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジエチルアミノエチルアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、ジエトキシエチルアミン等があり、これらアミン単独または2種以上の任意の量の混合物が用いられる。

【0022】尚、本発明で示す酸及びアミン化合物のpKa値は、通常の書籍や報文に記載されている一般的に知られた値であるが、測定条件等の違いから出典によりわずかに値が異なることがある。そこで、次表1から7に本発明で用いた酸及びアミン化合物のpKa値の一部をまとめて示した。

【0023】

【表1】

化合物名	pKa 値
蟻酸	3.75
酢酸	4.76
モノクロロ酢酸	2.87
プロピオン酸	4.87
2-ヒドロキシプロピオン酸	3.86
2-クロロプロピオン酸	2.84
3-クロロプロピオン酸	3.99
ブタン酸	4.82
イソブタン酸	4.62
ペンタン酸	4.84
プロモ酢酸	2.90
シスイソクロトン酸	4.44
トランスイソクロトン酸	4.68
ビニル酢酸	4.68
酒石酸	4.37
アセチル酢酸	3.58
ベンゼンスルホン酸	2.55
アジピン酸	5.41
2,3-ジメチル安息香酸	3.77
2,4-ジメチル安息香酸	4.22

【0024】

【表2】

(5)

特開平4-338355

7

化合物名	pKa 値
2,5-ジメチル安息香酸	3.99
3,4-ジメチル安息香酸	4.41
イソペンタン酸	4.79
オクタン酸	4.90
アセト酢酸	3.58
安息香酸	4.20
2-メチル安息香酸	3.90
3-メチル安息香酸	4.27
4-メチル安息香酸	4.36
2-クロロ安息香酸	2.88
3-ブロモ安息香酸	3.81
4-ヨード安息香酸	4.00
3-ニトロ安息香酸	3.46
2,6-ジメチル安息香酸	3.36
シスシンナム酸	3.88
蔞酸	4.27
マロン酸	5.70
コハク酸	5.64
マレイン酸	6.33
テレフタル酸	5.41

【0025】

【表3】

化合物名	pKa 値
イソフタル酸	4.60
フマル酸	4.60
グルタル酸	6.08
3,5-ジメチル安息香酸	4.30
トランスシンナム酸	4.44
乳酸	3.86
クエン酸	6.40
メタクリル酸	4.66
アクリル酸	4.26
オルトリン酸	7.20
メタリン酸	7.20
無水リン酸	7.20
亜リン酸	6.70
ヘキサボリホスホリック酸	5.98
ハイボホスホリック酸	6.77
ハイボホスホラス酸	2.45
パーオキシジホスホリック酸	5.18
テトラボリホスホリック酸	6.63
トリボリホスホリック酸	6.47
ジアミドホスホリック酸	4.83

8

【0026】

【表4】

化合物名	pKa 値
ジイミドリホスホリック酸	7.74
イミドジホスホリック酸	7.08
炭酸	6.36
炭酸水素モノメチルエステル	6.05
炭酸水素モノエチルエステル	6.01
炭酸水素モノ n-プロピルエステル	5.84
炭酸水素モノ iso-プロピルエステル	5.76
炭酸水素モノ n-ブチルエステル	5.68
炭酸水素モノ iso-ブチルエステル	5.54
炭酸水素モノ sec-ブチルエステル	5.48
炭酸水素モノ tert-ブチルエステル	5.38
炭酸水素モノ n-ペンチルエステル	5.48
炭酸水素ナトリウム	7.64
炭酸水素カリウム	7.58
オルトホウ酸	9.24
パーボリック酸	7.91
テトラパーボリック酸	8.10
パーオキシモノホスホリック酸	9.30
ピロリン酸	6.60
テトラメタホスホリック酸	2.74

【0027】

【表5】

30

40

50

化合物名	pKa 値
テトラホウ酸	4.00
メチルアミン	10.62
エチルアミン	10.63
プロピルアミン	10.57
ブチルアミン	10.64
イソプロピルアミン	10.64
イソブチルアミン	10.41
sec-ブチルアミン	10.60
2-メチルベンチルアミン	10.35
2-エチルヘキシルアミン	10.37
エタノールアミン	9.50
メタノールアミン	9.55
シクロヘキシルアミン	10.64
シクロペンチルアミン	10.65
アリルアミン	9.69
ベンジルアミン	9.35
ジメチルアミン	10.77
ジエチルアミン	10.80
メチルエチルアミン	10.43
メチルプロピルアミン	10.68

【0028】

【表6】

化合物名	pKa 値
ジプロピルアミン	10.91
ジブチルアミン	11.25
ジイソプロピルアミン	11.37
ジイソブチルアミン	11.41
メチルイソプロピルアミン	10.72
メチルイソブチルアミン	10.77
メチルsec-ブチルアミン	10.81
メチル(2-メチルベンチル)アミン	10.67
メチル(2-エチルヘキシル)アミン	10.75
ピロリジン	11.31
ピペリジン	11.12
モルホリン	8.49
N-メチルピペラジン	9.09
N-ヒドロキシエチルピペラジン	8.90
ピペラジン	9.78
ヘキサメチレンジイミン	10.93
ジエタノールアミン	8.88
メチルエタノールアミン	9.37
メチルシクロヘキシルアミン	10.79
メチルシクロペンチルアミン	10.93

【0029】

【表7】

化合物名	pKa 値
ジシクロヘキシルアミン	11.25
ジアリルアミン	9.29
2-エトキシエチルアミン	6.26
テトラエチレンジアミン	9.24
エチレンジアミン	9.93
ジベンジルアミン	8.52
エタノールイソプロパノールアミン	8.81
ジsec-ブチルアミン	10.91
ジヘキシルアミン	11.00
ジエチルアミノエチルアミン	9.55
1,6-ヘキサレンジアミン	9.83
ジエトキシエチルアミン	8.47
シクロプロピルアミン	9.10
N-フェニルピペラジン	9.41
tert-ブチルアミン	10.69

【0030】従来の報告の中には、上記マンニッヒ反応触媒として様々なアミン塩が紹介されているが、本発明において規定したアミン塩の緩衝能とマンニッヒ反応活性の相関関係とから見出した炭酸及びホウ酸誘導体などは、従来特許公報においては全く開示されていない新規触媒である。また、本発明により、反応条件を変更した場合にも、最も活性の高い触媒系を随時選択することができ、よって、煩雑な試行錯誤を繰り返すことなく、効果的な触媒系を容易に設定することが出来る。本発明において、緩衝能を有する一級または二級アミン塩の使用量は、アルデヒド(I) 1モルに対して0.01~10.0当量、好ましくは0.1~2.0当量である。緩衝能を有する一級または二級アミン塩の使用量がこの範囲から外れた場合は、反応速度が遅くなったり、必要以上添加しても反応速度は増加せず、かえって副反応生成物が増加し好ましくない。

【0031】本発明の反応は、pH2.5~12.0、好ましくはpH4.5~7.7で、反応温度20~150℃、0.1~50気圧の条件下で、連続的又は非連続的に行われる。

40 【0032】

【実施例】以下に実施例を挙げてより具体的に本発明を説明するが、本発明はその主旨を越えない限り本実施例により規制されるものではない。尚、例中の部は重量基準である。

【0033】実施例1

50 580部(10モル)を添加し、反応混合物を60℃で5分間

50 580部(10モル)を添加し、反応混合物を60℃で5分間

保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 648部 (理論値の92.6%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0034】実施例2

10 蔞酸二水和物 630部 (5モル)、ジエタノールアミン 525部 (5モル) 及び水1000部を用いて、蔞酸アミン塩 5モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で10分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 644部 (理論値の92.0%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0035】実施例3

20 蔞酸二水和物 126部 (1モル)、ジエタノールアミン 105部 (1モル) 及び水500部を用いて、蔞酸アミン塩 1モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 630部 (理論値の90.0%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0036】実施例4

30 蔞酸二水和物1260部 (10モル)、ジアリルアミン 970部 (10モル) 及び水2000部を用いて、蔞酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 685部 (理論値の97.8%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0037】実施例5

40 蔞酸二水和物1260部 (10モル)、モルホリン 870部 (10モル) 及び水2000部を用いて、蔞酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 689部 (理論値の98.4%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0038】実施例6

50 蔞酸二水和物1260部 (10モル)、ジエチルアミン 730部 (10モル) 及び水2000部を用いて、蔞酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持

する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 500部 (理論値の71.4%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0039】実施例7

蔞酸二水和物1260部 (10モル)、エチルブチルアミン1010部 (10モル) 及び水2000部を用いて、蔞酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 527部 (理論値の75.3%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0040】実施例8

蔞酸二水和物1260部 (10モル)、エタノールアミン610部 (10モル) 及び水2000部を用いて、蔞酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 545部 (理論値の77.8%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0041】実施例9

蔞酸二水和物1260部 (10モル)、エチルアミン 450部 (10モル) 及び水2000部を用いて、蔞酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 517部 (理論値の73.9%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0042】実施例10

蔞酸二水和物1260部 (10モル)、ベンジルアミン1070部 (10モル) 及び水2000部を用いて、蔞酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 575部 (理論値の82.1%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0043】実施例11

蔞酸二水和物1260部 (10モル)、2-エタノール-1,2-エチレンジアミン1040部 (10モル) 及び水2000部を用いて、蔞酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混

14

る。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 623部 (理論値の89.0%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0049】 实施例17

酢酸 600部 (10モル)、ジエタノールアミン1050部 (10モル) 及び水1500部を用いて、酢酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 671部 (理論値の95.8%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0050】 实施例18

グルタル酸1320部(10モル)、ジエタノールアミン1050部(10モル)及び水2000部を用いて、グルタル酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部(10モル)及びプロピオンアルデヒド 580部(10モル)を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを685部(理論値の97.9%)得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0051】 实施例19

イソブタン酸1020部（10モル）、ジエタノールアミン1050部（10モル）及び水2000部を用いて、イソブタン酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部（10モル）及びプロピオンアルデヒド 580部（10モル）を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 651部（理論値の93.0%）得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0052】 实施例20

マレイン酸1160部(10モル)、ジエタノールアミン1050部(10モル)及び水2000部を用いて、マレイン酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部(10モル)及びプロピオンアルデヒド 580部(10モル)を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 687部(理論値の98.2%)得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0053】实施例21

フマル酸1160部（10モル）、ジエタノールアミン1050部（10モル）及び水2000部を用いて、フマル酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部（10モル）及びプロピオンアルデヒド580部（10モル）を添加し、反応混合物を60℃で5分間

15

保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 683部 (理論値の97.5%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0054】実施例22

コハク酸1180部 (10モル)、ジエタノールアミン1050部 (10モル) 及び水2000部を用いて、コハク酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 674部 (理論値の96.3%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0055】実施例23

2-クロロプロピオン酸1085部 (10モル)、ジエタノールアミン1050部 (10モル) 及び水2000部を用いて、2-クロロプロピオン酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 561部 (理論値の80.1%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0056】実施例24

マロン酸1040部 (10モル)、ジエタノールアミン1050部 (10モル) 及び水2000部を用いて、マロン酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 673部 (理論値の96.1%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0057】実施例25

クエン酸1920部 (10モル)、ジエタノールアミン1050部 (10モル) 及び水2000部を用いて、クエン酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 694部 (理論値の99.1%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0058】実施例26

プロピオン酸 740部 (10モル)、ジエタノールアミン1050部 (10モル) 及び水2000部を用いて、プロピオン酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンア

16

ルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 665部 (理論値の95.0%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0059】実施例27

2-ヒドロキシプロピオン酸 900部 (10モル)、ジエタノールアミン1050部 (10モル) 及び水2000部を用いて、2-ヒドロキシプロピオン酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 657部 (理論値の93.9%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0060】実施例28

トランスクロトン酸 860部 (10モル)、ジエタノールアミン1050部 (10モル) 及び水2000部を用いて、トランスクロトン酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 641部 (理論値の91.5%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0061】実施例29

テレフタル酸1660部 (10モル)、ジエタノールアミン1050部 (10モル) 及び水2000部を用いて、テレフタル酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 688部 (理論値の98.3%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0062】実施例30

ブタン酸 880部 (10モル)、ジエタノールアミン1050部 (10モル) 及び水2000部を用いて、プロピオン酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 652部 (理論値の93.2%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0063】実施例31

2-クロロ酢酸 900部 (10モル)、ジエタノールアミン1050部 (10モル) 及び水2000部を用いて、2-クロロ酢酸アミン塩10モル水溶液を製造する。次いで20℃で

35%ホルムアルデヒド水溶液 857部(10モル)及びプロピオンアルデヒド580部(10モル)を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを575部(理論値の82.1%)得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0064】実施例32

85%リン酸水溶液61部(0.5モル)、ジエタノールアミン105部(1モル)及び水500部を用いて、リン酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部(10モル)及びプロピオンアルデヒド580部(10モル)を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを649部(理論値の92.7%)得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0065】実施例33

85%リン酸水溶液305部(2.5モル)、ジエタノールアミン525部(5モル)及び水600部を用いて、リン酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部(10モル)及びプロピオンアルデヒド580部(10モル)を添加し、反応混合物を60℃で10分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを689部(理論値の98.3%)得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0066】実施例34

85%リン酸水溶液610部(5モル)、ジエタノールアミン1050部(10モル)及び水700部を用いて、リン酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部(10モル)及びプロピオンアルデヒド580部(10モル)を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを694部(理論値の99.1%)得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0067】実施例35

85%リン酸水溶液61部(0.5モル)、ジアリルアミン97部(1モル)及び水500部を用いて、リン酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部(10モル)及びプロピオンアルデヒド580部(10モル)を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを692部(理論値の98.9%)得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0068】実施例36

85%リン酸水溶液61部(0.5モル)、モルホリン87部(1モル)及び水500部を用いて、リン酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶

液 857部(10モル)及びプロピオンアルデヒド580部(10モル)を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを688部(理論値の98.3%)得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0069】実施例37

85%リン酸水溶液61部(0.5モル)、ジエチルアミン73部(1モル)及び水500部を用いて、リン酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部(10モル)及びプロピオンアルデヒド580部(10モル)を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを620部(理論値の88.6%)得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0070】実施例38

85%リン酸水溶液61部(0.5モル)、エチルブチルアミン101部(1モル)及び水500部を用いて、リン酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部(10モル)及びプロピオンアルデヒド580部(10モル)を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを615部(理論値の87.9%)得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0071】実施例39

亜リン酸41部(0.5モル)、ジエタノールアミン105部(1モル)及び水500部を用いて、亜リン酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部(10モル)及びプロピオンアルデヒド580部(10モル)を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを662部(理論値の94.6%)得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0072】実施例40

テトラボリホスホリッ酸169部(0.5モル)、ジエタノールアミン105部(1モル)及び水600部を用いて、テトラボリホスホリッ酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部(10モル)及びプロピオンアルデヒド580部(10モル)を添加し、反応混合物を60℃で10分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを645部(理論値の92.1%)得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0073】実施例41

トリボリホスホリッ酸129部(0.5モル)、ジエタノールアミン105部(1モル)及び水600部を用いて、ト

リポリホスホリッ酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 644部 (理論値の92.0%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0074】実施例42

ジアミドホスホリッ酸96部 (1モル)、ジエタノールアミン 105部 (1モル) 及び水500部を用いて、ジアミドホスホリッ酸アミン塩を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 652部 (理論値の93.1%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0075】実施例43

ジイミドトリホスホリッ酸 126部 (0.5 モル)、ジエタノールアミン 105部 (1モル) 及び水500部を用いて、ジイミドトリホスホリッ酸アミン塩を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 672部 (理論値の96.0%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0076】実施例44

イミドジホスホリッ酸88部 (0.5 モル)、ジエタノールアミン 105部 (1モル) 及び水500部を用いて、イミドジホスホリッ酸アミン塩を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 648部 (理論値の92.6%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0077】実施例45

ジエタノールアミン 105部 (1モル) を水 500部中に溶解させ、これに二酸化炭素ガスを吹き込み炭酸のアミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 655部 (理論値の93.6%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0078】実施例46

ジエタノールアミン 525部 (5モル) を水 600部中に溶

解させ、これに二酸化炭素ガスを吹き込み炭酸のアミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で10分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 691部 (理論値の98.7%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0079】実施例47

10 ジエタノールアミン1050部 (10モル) を水 700部中に溶解させ、これに二酸化炭素ガスを吹き込み炭酸のアミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 696部 (理論値の99.4%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0080】実施例48

20 ジアリルアミン97部 (1モル) を水 500部中に溶解させ、これに二酸化炭素ガスを吹き込み炭酸のアミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 691部 (理論値の98.7%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0081】実施例49

30 モルホリン87部 (1モル) を水 500部中に溶解させ、これに二酸化炭素ガスを吹き込み炭酸のアミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 686部 (理論値の98.0%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0082】実施例50

40 ジエチルアミン73部 (1モル) を水 500部中に溶解させ、これに二酸化炭素ガスを吹き込み炭酸のアミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 623部 (理論値の89.0%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0083】実施例51

50 エチルブチルアミン 101部 (1モル) を水 500部中に溶

解させ、これに二酸化炭素ガスを吹き込み炭酸のアミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 650部 (理論値の92.9%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0084】実施例52

エタノールアミン61部 (1モル) を水 500部中に溶解させ、これに二酸化炭素ガスを吹き込み炭酸のアミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 620部 (理論値の88.6%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0085】実施例53

エチルアミン45部 (1モル) を水 500部中に溶解させ、これに二酸化炭素ガスを吹き込み炭酸のアミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 614部 (理論値の87.7%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0086】実施例54

ベンジルアミン 107部 (1モル) を水 500部中に溶解させ、これに二酸化炭素ガスを吹き込み炭酸のアミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 618部 (理論値の88.3%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0087】実施例55

ジエタノールアミン 105部 (1モル) と炭酸水素モノメチルエステル76部 (1モル) を水 500部中に溶解させ、アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 625部 (理論値の89.3%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0088】実施例56

ジエタノールアミン 105部 (1モル) と炭酸水素ナトリ

ウム84部 (1モル) を水 500部中に溶解させ、アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 629部 (理論値の89.9%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0089】実施例57

10 ホウ酸21部 (0.3モル)、ジエタノールアミン 105部 (1モル) 及び水 500部を用いて、ホウ酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 640部 (理論値の91.4%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0090】実施例58

20 ホウ酸 103部 (1.7モル)、ジエタノールアミン 525部 (5モル) 及び水 600部を用いて、ホウ酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で10分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 649部 (理論値の92.7%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0091】実施例59

30 ホウ酸 207部 (3.3モル)、ジエタノールアミン1050部 (10モル) 及び水 700部を用いて、ホウ酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で5分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 690部 (理論値の98.6%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0092】実施例60

40 ホウ酸21部 (0.3モル)、ジアリルアミン97部 (1モル) 及び水 500部を用いて、ホウ酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 678部 (理論値の96.9%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0093】実施例61

50 ホウ酸21部 (0.3モル)、モルホリン87部 (1モル) 及

び水 500部を用いて、ホウ酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 676部 (理論値の96.6%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0094】実施例62

ホウ酸21部 (0.3モル)、ジエチルアミン73部 (1モル) 及び水 500部を用いて、ホウ酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 620部 (理論値の88.6%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0095】実施例63

ホウ酸21部 (0.3モル)、エチルブチルアミン 101部 (1モル) 及び水 500部を用いて、ホウ酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 651部 (理論値の93.0%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0096】実施例64

ホウ酸21部 (0.3モル)、エタノールアミン61部 (1モル) 及び水 500部を用いて、ホウ酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 618部 (理論値の88.3%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0097】実施例65

ホウ酸21部 (0.3モル)、エタノールアミン45部 (1モル) 及び水 500部を用いて、ホウ酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 617部 (理論値の88.1%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0098】実施例66

ホウ酸21部 (0.3モル)、ベンジルアミン 107部 (1モ

ル) 及び水 500部を用いて、ホウ酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加し、反応混合物を60℃で15分間保持する。反応生成液から分液及び蒸留によりメタアクロレインを 621部 (理論値の88.7%) 得た。このメタアクロレインを20℃で2日間放置したがメタアクロレインの重合は認められなかった。

【0099】比較例1

35%塩酸水溶液 104部 (1モル; pKa - 6)、ジエタノールアミン 105部 (1モル) 及び水 500部を用いて、塩酸アミン塩 1モル水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加、反応混合物を60℃で1時間保持する。反応生成液から分液または蒸留によりメタアクロレインを 393部 (理論値の56.1%) を得た。しかし、同時にプロピオンアルデヒドの自己アルドール縮合物である2-メチル-2-ペンテナールが14.6%の収率で副生し、さらに、このメタアクロレインを20℃で2日間放置した結果、メタアクロレインの 6.3%が重合し、2-メチル-2-ホルミル-5,6-デヒドロピランなどに変質した。

【0100】比較例2

硫酸49部 (0.5モル; pKa - 3)、ジエタノールアミン 105部 (1モル) 及び水 500部を用いて、硫酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加、反応混合物を60℃で1時間保持する。反応生成液から分液または蒸留によりメタアクロレインを 451部 (理論値の64.4%) を得た。しかし、同時にプロピオンアルデヒドの自己アルドール縮合物である2-メチル-2-ペンテナールが18.6%の収率で副生し、さらに、このメタアクロレインを20℃で2日間放置した結果、メタアクロレインの 6.7%が重合し、2-メチル-2-ホルミル-5,6-デヒドロピランなどに変質した。

【0101】比較例3

35%塩酸水溶液 208部 (2モル; pKa - 6)、ピベラジン78部 (1モル) 及び水 500部を用いて、塩酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加、反応混合物を60℃で1時間保持する。反応生成液から分液または蒸留によりメタアクロレインを 298部 (理論値の42.5%) を得た。しかし、同時にプロピオンアルデヒドの自己アルドール縮合物である2-メチル-2-ペンテナールが16.7%の収率で副生し、さらに、このメタアクロレインを20℃で2日間放置した結果、メタアクロレインの 8.2%が重合し、2-メチル-2-ホルミル-5,6-デヒドロピランなどに変質した。

【0102】比較例4

トリクロロ酢酸 164部 (1モル; pKa 0.9)、ジエタノールアミン105部 (1モル) 及び水 500部を用いて、トリクロロ酢酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド580部 (10モル) を添加、反応混合物を60℃で1時間保持する。反応生成液から分液または蒸留によりメタアクロレインを 432部 (理論値の61.2%) を得た。しかし、同時にプロピオンアルデヒドの自己アルドール縮合物である2-メチル-2-ベンテナールが10 5.7%の収率で副生し、さらに、このメタアクロレインを20℃で2日間放置した結果、メタアクロレインの 5.9%が重合し、2-メチル-2-ホルミル-5,6-デヒドロピランなどに変質した。

【0103】比較例5

ジクロロ酢酸129部 (1モル; pKa 1.2)、ピペラジン78部 (1モル) 及び水500部を用いて、塩酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 20 (10モル) を添加、反応混合物を60℃で1時間保持する。反応生成液から分液または蒸留によりメタアクロレインを 458部 (理論値の65.4%) を得た。しかし、同時にプロピオンアルデヒドの自己アルドール縮合物である2-メチル-2-ベンテナールが 15.7%の収率で副生し、さらに、このメタアクロレインを20℃で2日間放置した結果、メタアクロレインの 6.1%が重合し、2-メチル-2-ホルミル-5,6-デヒドロピランなどに変質した。

【0104】比較例6

2-アミノ安息香酸137部 (1モル; pKa 2.2)、ピペラジン78部 (1モル; pKa11.3) 及び水 500部を用いて、2-アミノ安息香酸アミン塩水溶液を製造する。次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド 580部 (10モル) を添加、反応混合物を60℃で1時間保持する。反応生成液から分液または蒸留によりメタアクロレインを 452部 (理論値の64.6%) を得た。しかし、同時にプロピオンアルデヒドの自己アルドール縮合物である2-メチル-2-ベンテナールが14.6%の収率で副生し、さらに、このメタアクロレインを20℃で2日間放置した結果、メタアクロレインの 5.2%が重合し、2-メチル-2-ホルミル-5,6-デヒドロピランなどに変質した。

【0105】比較例7

ピペラジン78部 (1モル; pKa 9.78) を水 500部中に溶解させ、次いで20℃で35%ホルムアルデヒド水溶液 857部 (10モル) 及びプロピオンアルデヒド580部 (10モル) を添加、反応混合物を60℃で1時間保持する。反応生成液から分液または蒸留によりメタアクロレインを 217部 (理論値の31.0%) 得た。しかし、同時にプロピオンアルデヒドの自己アルドール縮合物である2-メチル-2-ベンテナールが、18.6%の収率で副生し、さらに、このメタアクロレインを20℃で2日間放置した結果、メタアクロレインの 6.7%が重合し、2-メチル-2-ホルミル-5,6-デヒドロピランなどに変質した。

【0106】実施例1~66及び比較例1~7の反応系のpHを表8にまとめて示す。

【0107】

【表8】

実施例No.	pH	実施例No.	pH	実施例No.	pH
1	6.79~6.84	26	6.84~6.91	51	6.64~6.70
2	"	27	6.69~6.75	52	6.70~6.81
3	"	28	6.73~6.82	53	6.68~6.76
4	6.83~6.88	29	6.88~6.95	54	6.72~6.79
5	6.77~6.84	30	6.79~6.86	55	7.08~7.16
6	6.91~6.97	31	6.59~6.69	56	7.10~7.20
7	6.90~6.95	32	6.92~7.05	57	6.95~7.12
8	6.82~6.88	33	"	58	"
9	6.85~6.90	34	"	59	"
10	6.81~6.84	35	6.90~6.99	60	6.97~7.12
11	6.75~6.85	36	6.88~6.94	61	7.03~7.16
12	6.80~6.84	37	6.80~6.91	62	6.91~7.07
13	6.89~6.96	38	6.81~6.90	63	6.92~7.06
14	6.94~6.99	39	6.72~6.80	64	6.95~7.12
15	6.97~7.06	40	6.67~6.77	65	6.89~6.99
16	6.86~6.92	41	6.69~6.77	66	6.97~7.12
17	6.84~6.90	42	6.78~6.91	比較例No.	pH
18	6.87~6.95	43	6.97~7.10	1	6.76
19	6.82~6.87	44	7.01~7.12	2	6.82
20	6.85~6.92	45	6.61~6.76	3	6.58
21	6.84~6.92	46	"	4	6.47
22	6.81~6.88	47	"	5	6.58
23	6.69~6.78	48	6.58~6.67	6	6.61
24	6.76~6.84	49	6.66~6.73	7	10.64
25	6.91~6.97	50	6.61~6.68		

【0108】

【発明の効果】本発明では、アルデヒドとホルムアルデヒドとのマンニッヒ反応による α -アルキルアクロレイン合成反応の従来の検討の中で、全く解明されていなかった触媒として用いるアミン塩と反応活性との相関関係を、「緩衝能」という新規な考え方を導入することによって解明した。このことにより、従来法では対応できなかった反応条件変更に伴う触媒アミン塩の最適化を、煩雑な試行錯誤なしに達成することができ、驚くべきこと

30 に、比較的温和な条件下、短時間で、高収率かつ高選択的に安定性の優れた α -アルキルアクロレインの製造が可能になった。さらに、本発明は、ホウ酸及び炭酸誘導体など、経済的価値が極めて高く、環境に対する問題も無い、全く新規な触媒を見出し、アルデヒドとホルムアルデヒドとのマンニッヒ反応による α -アルキルアクロレイン合成反応において極めて有用な技術を提供するものである。